

PCT/EP 01 / 03892

DEUTSCHE REPUBLIK DEUTSCHLAND



REC'D 18 JUN 2001

WIPO

PCI

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 100 19 355.2

Anmeldetag: 18. April 2000

Anmelder/Inhaber: SCHOTT GLAS,
Mainz/DE

Bezeichnung: Glaskörper mit erhöhter Festigkeit

IPC: C 03 C 17/00

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. März 2001

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

im Auftrag

Nietiedt

Glaskörper mit erhöhter Festigkeit

Die Erfindung betrifft Glaskörper jeglicher Gestalt, beispielsweise in Form flacher Scheiben oder in dreidimensionaler Form größerer Dickenabmessungen.

Solche Glaskörper verlangen bei zahlreichen Anwendungen eine besonders hohe Festigkeit, insbesondere eine Oberflächenfestigkeit. Um diese zu erreichen, kommen chemische oder thermische Behandlungen in Betracht.

Bei der thermischen Härtung des Glases werden an der Oberfläche Druckspannungen eingefroren, während im Kern aufgrund der niedrigeren Kühlrate Zugspannungen eingefroren werden. Die Breite der Druckspannungszone beträgt etwa 1/5 der Glasdicke. Das thermische Härten ist jedoch auf Scheiben mit Dicken > 3 mm beschränkt.

Im Gegensatz zum thermischen Härten beruht das chemische Härten darauf, daß die Druckspannungen in der Glasoberfläche durch eine Veränderung der Zusammensetzung des Oberflächenbereichs gegenüber dem Glasinneren erzielt werden. In den meisten Fällen wird diese Veränderung durch einen Alkalilionenaustausch bei Temperaturen unterhalb der Transformationstemperatur T_g erreicht. Das Glas wird dabei in einer Kaliumnitratschmelze etwa $50 - 150^\circ\text{C}$ unterhalb T_g mehrere Stunden behandelt. Durch den Austausch von Na gegen K entsteht eine Druckspannungszone, deren Tiefe ca. $60 - 150 \mu\text{m}$ beträgt. Auch dieses Verfahren ist deshalb auf dickere Gläser $> 0,7$ mm beschränkt. Außerdem muß nach dem chemischen Härten das Glas für optische oder elektronische Anwendungen unbedingt poliert werden. Dieser Prozeßschritt verteuert wiederum die Fertigung und führt bei dünnen Gläsern ($< 0,3$ mm) zudem zu hohen Verlusten wegen Bruch.

Für dünne Gläser, wie sie insbesondere für Displays oder zur Datenspeicherung oder für elektronische Anwendungen eingesetzt werden, sind die genannten Verfahren deshalb nicht anzuwenden.

5 Bei einer geringen Dicke des Glases, insbesondere bei Dicken < 1 mm, oder aufgrund des Herstellungsprozesses bei dreidimensionalen Glaskörpern scheiden die bisher bekannten Verfahren zur Festigkeitserhöhung von Glas, wie das thermische und chemische Härten, aus, weil diese Verfahren zu zeitaufwendig sind, oder eine für optische, elektrische, elektronische und optoelektronische Anwendungen unbrauchbare Oberfläche erzeugen, die mit einem aufwendigen Polierverfahren nachgearbeitet werden muß. Insbesondere bei
10 Anwendungen, in denen sehr dünnes Glas ($< 0,3$ mm) eingesetzt wird, ist eine Erhöhung der Festigkeit besonders wichtig, da dieses sonst zu leicht zerbricht. Außerdem ist das thermische Härten nur bei Gläsern mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von > 7 ppm/ $^{\circ}$ C möglich. Gerade in den o.a. Anwendungen werden aufgrund der geforderten thermischen Geometriestabilität Gläser mit einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von < 7 ppm/ $^{\circ}$ C verwendet.
15

20 Die relativ geringe praktische Festigkeit von Glas im Vergleich zur theoretischen Festigkeit wird insbesondere durch Verletzungen und Defekte der Glasoberfläche verursacht. Daher liegt es nahe, die Oberfläche durch eine Beschichtung zu schützen. So beschreibt DE 36 15 227 A1 ein
25 Verfahren, mit dem Flachglas mit einem kratzfesten Splittenüberzug aus Kunststoff beschichtet wird, wobei ein Kunststoffpulver auf der noch heißen Glasoberfläche aufgeschmolzen wird. Mit diesem Verfahren wird jedoch keine Oberflächengüte erreicht, die für Glassubstrate zur Verwendung in Displays oder für Datenträger ausreichend ist.
30

5 US-PS 5,476,692 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung der Festigkeit von Behältern aus Glas unter Verwendung eines organischen Harzes, welches durch Polymerisation auf dem Glas hergestellt wird. Mit diesem Verfahren wird zwar die Oberfläche des Glases geschützt und damit gegen Stoß und Druck von außen stabiler, aber eine Erhöhung der Glasfestigkeit durch den Aufbau einer Druck- oder Zugspannung in der Schicht oder im Glas ist nicht beschrieben.

10 Auch US-PS 5,455,087 beschreibt ein Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit von Glasbehältern durch Polymerisation auf der Glasoberfläche. Auch hier wird die Erhöhung der Festigkeit lediglich durch die mechanische Schutzwirkung erzielt und nicht, wie im erfindungsgemäßen Verfahren beschrieben, durch eine mechanische Vorspannung der Polymerschicht. Auch auf die Bedeutung der Weiterreißfestigkeit der Polymere wird in den
15 bisher vorhandenen Schriften nicht eingegangen.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Glaskörper jeglicher Art und Gestalt mit einer höheren Festigkeit auszustatten. Insbesondere soll eine hohe Oberflächenfestigkeit erzielt werden, bei möglichst geringem Herstellungsaufwand und niedrigen Herstellungskosten.

Diese Aufgabe wird durch die Merkmale der unabhängigen Ansprüche
gelöst.

25 Die Erfindung geht somit aus von einem Glaskörper, der aus einem Grundkörper sowie einer auf diesen aufgebrachte Schicht aufgebaut ist. Dabei wird jedoch dafür gesorgt, daß die aufgebrachte Schicht unter einer definierten Druckspannung oder unter einer definierten Zugspannung steht. Dabei hat die Schicht entweder eine ihr eigene Spannung, die bereits beim
30 Aufbringen auf die Glasoberfläche wirksam wird, oder aber sie erhält diese Spannung durch eine Nachbehandlung.

Beim Aufbringen einer Schicht, die unter Druckspannung steht, muß die von außen angelegte Zugspannung diese Druckspannung erst überwinden, bevor es zum Bruch des Glases kommt. Steht die aufgebrachte Schicht dagegen unter Zugspannung, wird im oberflächennahen Bereich des Glases eine Druckspannung erzeugt. Auch diese muß beim Anlegen einer äußeren Zugspannung zunächst überwunden werden, bevor es zum Glasbruch kommt.

Diese definiert mechanisch vorgespannte Schicht kann aus organischen, anorganischen und organisch/anorganischen Materialien bestehen. Neben der mechanischen Vorspannung der aufgebrachten Schicht ist bei polymeren Schichten die Weiterreißfestigkeit des Polymers eine wichtige Größe, um die mechanische Stabilität des Polymer/Glasverbundes zu erhöhen. Beim erfindungsgemäßen Verfahren gewährleistet also das ausgewählte Material, die Art und Weise der Beschichtung, bzw. eine geeignete Nachbehandlung die Erzeugung einer definierten mechanischen Schichtspannung. Als mögliche Verfahren zur Beschichtung können Tauchbeschichtungen, Aufschleudern, Aufwalzen, Aufsprühen und Vakuumverfahren, wie Sputtern, Plasmapolymersation, oder plasmaunterstützte chemische Abscheidungen aus der Dampfphase (PECVD) eingesetzt werden.

Als Schichtmaterialien kommen somit alle Materialien in Frage, die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erzeugt werden können. Als organische Polymere können Thermoplaste, Duroplaste und Elastomere verwendet werden. So können Polymere wie z.B. Polyvinylalkohole, Polyacrylate, Polyarylate, Polyester, Polysilikone etc. oder auch sogenannte Ormocere und Nanopartikel enthaltende Materialien durch das erfindungsgemäße Verfahren so auf das Glas aufgebracht werden, daß definierte Zug- oder Druckspannungen eingestellt sind. Dies geschieht zum einen durch die Auswahl des geeigneten Polymeres hinsichtlich Molekulargewicht,

Hydrolysegrad, Reinheit, vernetzbare funktionelle Gruppen und durch eine entsprechende Nachbehandlung, welche thermisch oder photochemisch (z.B. UV-Härtung) oder autokatalytisch erfolgen kann. Die Erzeugung der Schichtspannung erfolgt hierbei durch die Trocknung und Vernetzung des Polymers. Dieser Prozeß beeinflußt auch die Weiterreißfestigkeit (ASTM D 264) des Polymers. Bei einer bevorzugten Ausführung liegt der Bereich der Weiterreißfestigkeit bei 10 N/mm in einer besonders bevorzugten liegt diese im Bereich von 11 - 15 N/mm. Werte über 10 N/mm bedeuten, daß es sich um sogenannte "kerbfeste" Elastomere handelt, die eine deutlich höhere Ein- und Weiterreißfestigkeit aufweisen als Standardprodukte.

Um eine höhere Festigkeit und eine hohe chemische Beständigkeit zu erzielen, kann das Glassubstrat auch mehrfach beschichtet werden. So wird eine erste Schicht aufgebracht, die unter einer definierten Zug- oder Druckspannung steht. Um diese mechanisch vorgespannte Schicht z.B. gegenüber Chemikalien resistenter zu machen, wird eine zweite Schicht aufgebracht, die diesen Schutz ausübt.

Mit dem Sputterverfahren ist durch eine geeignete Wahl der Prozeßparameter ebenfalls die Einstellung einer bestimmten Schichtspannung möglich. Hierfür kommen dann Materialien wie Metalloxide (z.B. Aluminiumoxid), Metallnitride (z.B. Aluminiumnitrid), Metalloxinitride (z.B. $\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_z$), Metallocarbide, Metalloxcarbide, Metallocarbonitride, Halbleiteroxide (z.B. Siliciumoxid), Halbleiternitride (z.B. Siliziumnitrid), Halbleiteroxinitride (z.B. SiO_xN_y), Halbleitercarbide, Halbleiteroxycarbide (z.B. SiO_xC_y), Halbleitercarbonitride (z.B. SiC_xN_y) oder Metalle (z.B. Chrom) oder Gemische aus diesen Materialien in Frage. Plasmapolymere können aus einer Vielzahl von organischen und metallorganischen flüchtigen Verbindungen erzeugt werden. Auch Plasmapolymere können je nach den Beschichtungsbedingungen mit einer definierten Zug- oder Druckspannung abgeschieden werden. Beim plasmagestützten Sputterprozeß und bei der

Plasmapolymerisation erfolgt die Einstellung der Schichtspannung insbesondere durch eine Biasspannung, die am zu beschichtenden Glas anliegt. Diese Biasspannung am Substrat kann erzeugt werden durch das Anlegen einer Gleichspannung, einer niederfrequenten Spannung, einer mittelfrequenten Spannung oder einer hochfrequenten Spannung am Substrat.

Das Vakuum-Arc-Verfahren ist besonders gut geeignet, um Schichten mit hohen mechanischen Festigkeiten unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten zu erzielen.

Die Zug- oder Druckspannung der aufgetragenen Schicht liegt dabei im Bereich von 100 - 1000 MPa, vorzugsweise bei 200 - 600 MPa und besonders vorzugsweise bei 300 - 500 MPa. Das Glas kann dabei einseitig oder beidseitig beschichtet sein. Die Schichtdicke liegt, je nach Schichtmaterial bei 0,05 - 50 μm . Bei Plasmapolymeren und aufgesputterten Schichten liegt die Schichtdicke vorzugsweise im Bereich von 0,05 - 0,5 μm und besonders vorzugsweise bei 0,1 - 0,3 μm . Bei den aus flüssiger Phase aufgetragenen polymeren Schichten liegt die Schichtdicke im Bereich von 0,5 - 50 μm und in einer besonders bevorzugten Ausführung bei 1 - 10 μm .

In einer besonders bevorzugten Ausführung wird die Beschichtung direkt nach der Heißformgebung, also am Glasband, durchgeführt. Dadurch kann eine zusätzliche Erhöhung der Oberflächenfestigkeit erreicht werden. Weil das Glas sofort nach der Fertigung mit einer schützenden Schicht versehen wird und so z.B. Kratzer oder Korrosionserscheinungen an der Glasoberfläche verhindert werden.

Aufgrund der mechanischen Spannung im Schichtmaterial kommt der Haftung des Schichtmaterials auf dem Glas eine besondere Bedeutung zu. Ist diese Haftung zwischen Schicht und Glas zu gering, löst sich die Schicht

aufgrund der Schichtspannung vom Glas ab oder bekommt Risse. Für eine ausreichende Haftung der Schicht auf dem Glas ist es deshalb zweckmäßig, durch eine geeignete Vorbehandlung des Glases die Haftung der Schicht zu verbessern. Dies kann durch eine entsprechende Reinigung der Glasoberfläche durch wässrige oder organische Lösungen erfolgen. Andere bekannte Verfahren zur Verbesserung der Haftfestigkeit von Beschichtungen aus Glas sind die Coronavorbehandlung, die Beflammung, die Plasmavorbehandlung im Vakuum, die UV-Vorbehandlung, die Ozonvorbehandlung, die UV/Ozon-Vorbehandlung. Zur Verbesserung der Haftung von Siliconpolymeren werden außerdem spezielle Haftvermittler wie z.B. Silanole, Hexamethyldisilazan, Aminosilane oder auch Polydimethylphenylsiloxan eingesetzt.

Durch eine beidseitige flächige Beschichtung des Glases mit einer Schicht, die unter Zug- oder Druckspannung steht, kann so z.B. die Oberflächenfestigkeit des Glases von 580 MPa auf 2.350 MPa erhöht werden, was im Bereich der intrinsischen Festigkeit liegt.

Wird nicht nur die Oberfläche eines ebenen Glassubstrates, sondern auch die Kanten eines Glassubstrates mit einer Schicht versehen, die unter mechanischer Druck- oder Zugspannung steht, so erhöht sich dadurch die Oberflächen- und die Kantenfestigkeit. Dies ist insbesondere bei dünnen Glassubstraten von < 0,3 mm von Bedeutung, da dort die Kanten nicht mit den üblichen Kantenbearbeitungsverfahren geschliffen werden können.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können nun insbesondere dünne Gläser mit einer Dicke von kleiner als 0,3 mm, bevorzugt Gläser mit Dicken im Bereich von 0,03 - 0,2 mm gehärtet werden und sind so auch für die Anwendungen einzusetzen, bei denen sonst nur Gläser mit Dicken von größer als 0,3 mm eingesetzt werden. Verwendet man zur Härtung des Glases nach dem erfindungsgemäßen Verfahren transparente und

wärmebeständige Materialien, so können diese Gläser als Substrate z.B. zur Herstellung von Displays wie LCDs oder PLEDs verwendet werden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stabile flexible Displays herstellen.

5

In einer besonders vorteilhaften Ausführung können diese Schichten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zusätzlich zu ihrer festigkeitserhöhenden Wirkung noch weitere Funktionen erfüllen. Z.B. können sie zusätzlich als Diffusionssperre gegenüber leicht beweglichen Alkali-Ionen wirken oder als Reflexionsschichten für reflektive Displays.

15

Ist die Transparenz des Glassubstrats nicht erforderlich, so können auch metallische Schichten zum Erzeugen von Schichtspannungen verwendet werden. Besonders eignen sich Cr-Schichten, und Ta-Schichten in α -Modifikation, die bei niedrigen Prozeßdrücken ($< 4 \mu\text{bar}$) und hohen Abscheideleistungen abgeschieden werden.

20

Beim Sputtern von Cr oder Ta stellt man eine Zugspannung in der metallischen Schicht fest, die im wesentlichen vom Prozeßdruck während des Sputterns abhängt. Je niedriger der Prozeßdruck, desto höher die Zugspannung aufgrund der höheren kinetischen Energie der aufgetragenen Schichtmoleküle. Bei Prozeßdrücken $> 10 \mu\text{bar}$ wird die Schichtspannung verschwindend klein. Außerdem nimmt die Sputterrate aufgrund der geringeren Ionenenergie der Ar^+ -Ionen stark ab.

25

30

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht bei der Herstellung von Datenträgern aus Glas, insbesondere sogenannten Hard Disks aus Glas. Um die mechanische Stabilität dieser Glas Hard Disks zu gewährleisten, werden diese meistens einer chemischen Härtung unterzogen. Diese chemische Härtung hat jedoch einige Nachteile wie z.B. lange Prozeßzeiten, Verschmutzung der Oberfläche. Deshalb müssen die

Glassubstrate für Hard Disks nach der chemischen Härtung poliert und gewaschen werden. Auch diese Prozesse sind sehr zeitaufwendig. Durch das erfindungsgemäße Verfahren sind diese Prozesse nicht mehr notwendig und das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gehärtete Glas kann ohne weitere Vorbehandlungen zur Herstellung von Hard Disks eingesetzt werden.

Eine weitere Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht bei der Herstellung von Leiterplatten, bei denen anstelle von Glasgewebe, eine dünne Glasfolie mit der Dicke von 30 - 100 μm eingesetzt wird. Hierbei wird durch die Beschichtung mit einem Epoxidharz und die nachfolgende Aushärtung durch Belichtung oder Wärme eine vorgespannte Schicht auf dem Glas erzeugt und so dessen Oberflächenfestigkeit erhöht. Anschließend wird auf das so behandelte Glas eine Kupferfolie auflaminiert und durch Strukturierung des Kupfers und Bestückung mit weiteren elektrischen Komponenten der elektrische Schaltungsträger erzeugt. Die Oberflächenfestigkeit wird mit einem Ring-on-Ring Verfahren (ROR) in Anlehnung an DIN 52292 bzw. ENTWURF DIN 52300 gemessen. Die Meßapparatur besteht aus zwei konzentrischen Stahlringen, einem Stützring (Radius 20 mm) und einem Lastring (Radius 4 mm). Eine quadratische Probe (50 mm x 50 mm) wird zwischen beide Belastungsringe gelegt und die Last auf das Glas über den oberen Lastring definiert erhöht. Es wird ein anisotroper Spannungszustand in der Dünnglasprobe erzeugt. Die Tests werden mit einer zeitlich linear ansteigenden Kraftwirkung durchgeführt, wobei eine kraftgesteuerte Streßrate von 2 MPa/s vorgegeben wird. Der Streß wird so lange erhöht, bis das Glas bricht.

Für die Berechnung der Bruchspannungen werden nichtlineare Kraft-Spannungszusammenhänge berücksichtigt. Die Bruchspannungen werden in der Einheit MPa angegeben und gemäß DIN 55303-7 ausgewertet. Die aus diesem Schätzverfahren berechneten Werte werden dann als Festigkeitswerte der getesteten Gläser angegeben.

Zur Bestimmung von Schichtspannungen in metallischen oder oxidischen Dünnschichten stehen verschiedene Meßmethoden zur Verfügung. Relativ einfach erfolgt diese Messung über die Verbiegung eines dünnen Glasstreifens, der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren beschichtet wird. Aus den mechanischen Grunddaten des Glases, dessen Geometrie, der gemessenen Verbiegung und der Schichtdicke wird die mechanische Schichtspannung berechnet. Das Verfahren ist in den Schriften

E.I. Bromley, J.N. Randall, D.C. Flanders and R.W. Mountain,
"A Technique for the Determination of Stress in Thin Films"
J. Vac. Sci. Technol. B 1 (4), Oct.-Dec. 1983, S. 1364-1366

und

H. Guckel, T. Randazzo and D.W. Burns
"A Simple Technique for the Determination of Mechanical Strain in
Thin Films with Applications to Polysilicon",
J. Appl. Phys. 57 (5), March 1985, S. 1671-1675

beschrieben.

Ausführungsbeispiele

1. Beschichtung mit Polyvinylalkohol direkt am Glaszug

Es wurde alkalifreies Borosilikatglas des Glastype AF 37 der Firma Schott mit einer Dicke von 700 μm mit Polyvinylalkohol (Mowiol der Firma Clariant, 10%ig in H_2O gelöst,) während des Glasziehprozesses (Down-Draw) beschichtet. Die Glasstemperatur betrug ca. 80°C, als der Polyvinylalkohol (Viskosität 1100 mPas) beidseitig (Ober- und Unterseite) aufgesprüht und bei 180°C in einem Ofen ca. 15 sec. getrocknet wurde, während des On-line Prozesses. Die Zugspannung betrug 0,6 GPa, die Schichtdicke 10 μm . Die Oberflächenfestigkeit des selben Glases ohne Beschichtung betrug 512 MPa, während das Glas mit der oben erwähnten Beschichtung intrinsische Festigkeit hatte, die mit 2.350 MPa gemessen wurde.

2. Beschichtung von Glassubstraten mit Polyvinylalkohol

Es wurde alkalihaltiges Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH) Größe 100 x 100 mm und der Dicke 0,4 mm mit einem Polyvinylalkohol (Mowiol der Fa. Clariant, 16%ig in H₂O) bei Raumtemperatur mit einem Schleuderverfahren (2000 min⁻¹, Viskosität 250 mPas) beschichtet und bei 180°C 10 min. getrocknet. Die Schichtdicke betrug 20 µm. Bei einseitiger Beschichtung betrug die Oberflächenfestigkeit 706 MPa (bei einer Zugspannung von 0,2 GPa) und bei zweiseitiger Beschichtung (Tauchverfahren) 924 MPa (Zugspannung 0,26 GPa). Die unbeschichteten Proben hatten eine Oberflächenfestigkeit von 579 MPa.

3. Beschichtung von Glassubstraten mit einem Silicon-Elastomer

Es wurde alkalihaltiges Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Größe 100 x 100 mm) der Dicke 0,2 mm mit einem Polydimethylsiloxan (Elastosil® der Firma Wacker) mit einem Tauchverfahren (Viskosität 70.000 mPas, Ziehgeschwindigkeit 50 cm/min) beschichtet und bei 180°C 10 min. getrocknet. Die Schichtdicke betrug 40 µm, die Weiterreißfestigkeit des Polymers liegt bei 12 N/mm. Die Zugspannung betrug 0,14 GPa, während die Oberflächenfestigkeit 722 MPa aufwies. Die unbeschichtete Referenz hatte Oberflächenfestigkeiten von 404 MPa.

4. Beschichtung mit einem Siliconharz

Es wurde alkalihaltiges Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Format 100 x 100 mm) der Dicke 0,1 mm mit einem Alkylphenylsiliconharz Silres® (40% Lösung in Xylol) der Firma Wacker einseitig beschichtet mit einem Schleuderverfahren (4000 min⁻¹, Viskosität 60 mPas) und bei 200°C 15 min. gestrocknet. Die Schichtdicke der Proben betrug 8,7 µm. Die Zugspannung betrug 0,21 GPa und die Oberflächenfestigkeit 733 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 426 MPa aufwiesen.

5. Beschichtung mit einem SiC_xO_yH_z-Plasmapolymer

Mit einem Niederdruckplasma-Verfahren wurde Borosilikatglas (D 263 der Firma Schott Displayglas GmbH, Glasdicke 0,4 mm, Format 200 x 200 mm) mit Hexamethyldisiloxan (HMDSO) als Monomer beschichtet. Hierbei wurde ein Parallelplattenreaktor verwendet, wobei die untere Elektrode mit einem Hochfrequenzgenerator (13,56 MHz) verbunden wurde. Die angelegte HF-Leistung an der Elektrode betrug 300 Watt, die ebenfalls an dieser Elektrode anliegende Bias-Spannung lag bei - 300 V. Nach 30 Minuten betrug die Schichtdicke 0,6 µm. Es wurde eine SiC_xO_y-Schicht erzeugt, die eine Druckspannung von 0,3 GPa hatte. Die Oberflächenfestigkeit der beschichteten Proben betrug 1420 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 579 MPa besaßen.

6. Beschichtung mit einem SiC_xN_yH_z-Plasmapolymer

Borosilikatglas (D 263 von Schott Displayglas GmbH, Format 150 x 150 mm, 400 µm Dicke) wurde mit einem Hochfrequenz-Niederdruckplasma in einem Parallelplattenreaktor eine 0,42 µm dünne SiC_xN_yH_z-Schicht aus Tetramethylsilan (TMS) und Stickstoff erzeugt. Die Abscheidungsdauer betrug 20 Minuten. Der Druck lag bei 0,11 mbar. Es wurde ein Flow von 5 sccm (Standardcubiccentimeter pro Minute) TMS und 24 sccm Stickstoff eingestellt. Der Prozeßdruck lag bei 0,2 mbar. Die Druckspannung der Plasmapolymerschicht betrug 0,6 GPa. Die Oberflächenfestigkeit betrug 1120 MPa, während die unbeschichteten Proben eine Oberflächenfestigkeit von 579 MPa hatten.

7. D 263-Glas / Siliconharz-/ Silicon-Elastomer-Verbund

Verwendet wird eine Glasfolie der Größe 100 x 100 mm des Glastypes D 263 (Firmenschrift der Fa. Schott-Desag) als Glassubstrat mit einer Dicke von 100 µm, das mit dem Down-Draw-Verfahren hergestellt wird. Die Festigkeit dieser Glassubstrate beträgt ca. 470 MPa. Das Glassubstrat wird mit einem Schleuderverfahren (5000 1/min) mit einem

Methylphenylsiliconharz (Produktname Silres® der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Siliconharz/Xylollösung Masseverhältnis 1:3) beschichtet und anschließend bei 220°C 15 min in einem Umluftofen getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 4,5 µm, die Zugspannung 0,21 GPa und die Oberflächenfestigkeit ca. 980 MPa. Da die Siliconharze eine geringe chemische Beständigkeit u.a. gegenüber Ketonen aufweisen, wird eine zweite Schicht aufgetragen. Die Siliconharz-beschichteten Glassubstrate werden mit einem Silicon-Polymerfilm auf Basis von Polydimethylsiloxan (Produktname Elastosil® der Fa. Wacker-Chemie GmbH, Viskosität 70000 mPas) mit einem Schleuderverfahren (5000 1/min) beschichtet und bei 200°C 20 min in einem Umluftofen getrocknet. Die Schichtdicke beträgt 45 µm. Mit der ersten Beschichtung wurde die Festigkeit deutlich erhöht, und durch die zweite Beschichtung wurde die chemische Beständigkeit insbesondere gegenüber Ketonen verbessert.

8. Beschichtung mit einer amorphen Siliciumnitridschicht mittels Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)

Substrat:	AF45 0,7 mm x 400 x 400 mm von Schott Displayglas
Anlage:	PI/PE-CVC-Reaktor Horizontalanordnung mit Plasmakäfig
Plasmaanregungsfrequenz:	13,56MHz
Plasmaleistung:	40W
Temp.:	T=300°C
Precursorgase:	SiH ₄ 65sccm, NH ₃ 280sccm
Tränergase:	N ₂ 800sccm, H ₂ 178sccm
Prozeßdruck:	890 µbar
Schichtdicke:	~ 450 nm
Schichtspannung:	$\sigma_s \approx -345 \dots -380$ MPa

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_0 \approx 540 \text{ MPa}$

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{0s} \approx 950 \text{ MPa}$

**9. Beschichtung mit einer Siliciumoxidschicht (SiO_2) durch Aufstäuben
(Sputtern, PVD, Phys. Vapor Deposition)**

Substrat: D263 0,4 x 400 x 400 mm³ von Schott
Displayglas GmbH

Anlage: Vertikale In-Line Sputteranlage mit
wassergekühlter Magnetronkathode und
HF-Plasmaerzeugung

Quelle: 2 x lineare wassergekühlte
Magnetronkathoden 488 mm breit mit
Zwischenkühlzone

Volloxydiertes Quarzglas target

Plasmaanregungsfrequenz: 13,56 MHz

Plasmaleistung: 2500W

Substrattemperatur: 250°C

Trärgase: Ar 40sccm, Kr 5sccm, O₂ x sccm

Fahrgeschwindigkeit: 0,1m/min

Prozeßdruck: 2,9 μbar

Schichtdicke: $\sim 280 \text{ nm}$

Schichtspannung: $\sigma_s \approx -180 \dots -250 \text{ MPa}$

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_0 \approx 579 \text{ MPa}$

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{0s} \approx 722 \text{ MPa}$

10. Beschichtung von Glassubstraten mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) durch Aufstäuben (Sputtern, AVD Phys. Vapor Deposition)

	Substrat:	D263 0,4 x 400 x 400 mm ³
5	Anlage:	Vertikale In-Line Sputteranlage mit wassergekühlter Magnetronkathode und HF-Plasmaerzeugung
	Quelle:	2x lineare Magnetronkathode 488 mm breit Al_2O_3 -Target
10	Plasmaanregungsfrequenz:	13,56 MHz
	Plasmaleistung:	2x2500 W
	Trärgase:	Ar 50sccm, Kr 5sccm, O ₂ 5sccm
	Substrattemperatur:	250°C
	Fahrgeschwindigkeit:	0,15m/min
15	Prozeßdruck:	3,2 μ bar
	Schichtdicke:	~ 280 nm
	Schichtspannung:	$\sigma_s \approx -250 \dots -330$ MPa
20	Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung:	$\sigma_o \approx 579$ MPa
	Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung:	$\sigma_{os} \approx 754$ MPa

11. Aufbringen von Cr durch Sputtern im Magnetron-Feld

25	Substrat:	AF 45 0,7 mm Dicke 400 mm Glasbandbreite von Schott Displayglas
	Anlage:	Vertikale In-Line Sputteranlage mit wassergekühlter Magnetronkathode und DC-Plasmaerzeugung
30	Quelle:	Lineare Magnetronkathode 488 mm breit Cr-Target

Plasmaanregungsfrequenz: 13,56 MHz
Plasmaleistung: 4 kW
Tränergase: Ar 40 sccm
Prozeßdruck: 2,6 μ bar, Druckerhöhung zur
Plasmazündung auf $\sim 15 \mu$ bar
Schichtdicke: ~ 400 nm

Schichtspannung: $\sigma_s \approx -350 \dots -400$ MPa

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_0 \approx 515$ MPa

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{0s} \approx 1520$ MPa

12. Beschichtung von Glassubstraten mit Aluminiumoxid (Al_2O_3) durch Aufdampfen im e-Beam-Verfahren

Substrat: D263 0,4 x 50 mm x 50 mm
Anlage: Vakuumbedampfungsanlage mit
Planetenaufhängung
Quelle: Balzers e-Beam auf Al_2O_3 , Quellabstand
450 mm
Restgasdruck: 10^{-3} mbar
Schichtdicke: ~ 300 nm

Schichtspannung: $\sigma_s \approx 225 - 255$ MPa (Druckspannung)

Oberflächenfestigkeit ohne Beschichtung: $\sigma_0 \approx 404$ MPa

Oberflächenfestigkeit mit Beschichtung: $\sigma_{0s} \approx 631$ MPa

Patentansprüche

1. Glaskörper mit erhöhter Festigkeit;
 - 1.1 umfassend einen Grundkörper aus Glas sowie wenigstens eine auf diesen aufgebrachte Schicht;
 - 1.2 wenigstens eine Schicht steht unter einer Druckspannung oder einer Zugspannung.
2. Glaskörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Druck- oder Zugspannung im Bereich von 100 bis 1000 MPa liegt.
3. Glaskörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Schichtmaterial aus organischen oder anorganischen Materialien oder aus einem Gemisch oder einer Verbindung von organischen und anorganischen Materialien besteht.
4. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die unter Spannung stehende Schicht die Oberfläche des Glaskörpers ganz oder teilweise bedeckt.
5. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Grundkörper als Flachglas, gebogenes Flachglas oder als Behälterglas vorliegt.
6. Glaskörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke des Grundkörpers im Bereich von 10 bis 1.500 μm liegt.
7. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß

der Grundkörper flexibel ist und die Dicke des Glases im Bereich von 10 bis 200 μm liegt.

- 5
8. Glaskörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Glaskörper zwei oder mehrere Schichten umfaßt, wobei wenigstens eine der zwei oder mehreren Schichten zum Schutz der unter Spannung stehenden Schicht bzw. Schichten aufgebracht wird.
- 10
9. Verfahren zum Herstellen eines Glaskörpers gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, gekennzeichnet durch die folgenden Verfahrensschritte:
- 15
- 9.1 eine oder mehrere Schichten wird bzw. werden durch Tauchen, Aufschleudern, Aufwalzen oder Aufsprühen von organischen Polymeren, anorganischen Materialien oder organisch modifizierten keramischen Materialien mittels Sol-Gel Technik auf das Glas aufgebracht;
- 20
- 9.2 wenigstens eine Schicht wird zum Einstellen der erforderlichen Schichtspannung nachbehandelt.
- 25
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Schicht aus einem Polymer besteht, dessen Weiterreißfestigkeit mindestens 10N/mm beträgt.
- 30
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung durch thermische Trocknung, elektromagnetische Strahlung, UV-Behandlung, UV/Ozonbehandlung, Coronabehandlung, Elektronenstrahlen, Beflammung erfolgt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß

die Beschichtung im Vakuum unter Verwendung von physikalischen Aufdampf- oder Sputterprozessen erfolgt.

5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung durch plasmaunterstützte Abscheidung aus der Gasphase, durch Plasmapolymersation bzw. durch ein Plasma-Arc-Verfahren erfolgt.

10

14. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß Metalle, Halbleiter, Metalloxide, Halbleiteroxide, Metallnitride, -carbonitride, -oxynitride, -oxycarbide, Halbleiternitride, -carbonitride, -oxynitride, -oxycarbide oder Gemische und Verbindungen aus diesen Materialien eingesetzt werden.

15

15. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß als Ausgangsmaterialien flüchtige Metallverbindungen oder flüchtige organische oder metallorganische Verbindungen eingesetzt werden.

20

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtspannung durch einen Bias, erzeugt durch Anlegen von Gleichspannung oder Wechselspannung am Substrat, eingestellt wird.

25

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung und Nachbehandlung unmittelbar nach der Heißformgebung erfolgt.

30

18. Displays hergestellt mit Glassubstraten nach den Ansprüchen 1 bis 16.

19. Hard Disks hergestellt mit Glassubstraten nach den Ansprüchen 1 bis 16.
20. Elektrische Schaltungsträger hergestellt mit Glassubstraten nach den Ansprüchen 1 bis 16.
21. Gehärtetes Flachglas nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite weitere Funktionsmerkmale erfüllt.
22. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Entspiegelungsschicht wirkt.
23. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Reflexions- oder Absorptionsschicht wirkt.
24. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Diffusionssperre wirkt.
25. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als photoempfindliche Schicht wirkt.
26. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite als Polarisator wirkt.

27. Gehärtetes Flachglas nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung auf mindestens einer Seite zur Informationsspeicherung dient.

Glaskörper mit erhöhter Festigkeit

Zusammenfassung

- 5 Die Erfindung betrifft das Gebiet der Glaskörper mit erhöhter Festigkeit, umfassend einen Grundkörper aus Glas sowie wenigstens eine auf diesen aufgebraute Schicht.

Gemäß der Erfindung steht wenigstens eine Schicht unter einer definierten Druckspannung oder unter einer definierten Zugspannung.